Über das

Aethyl- und n-Propyl-Mesitylen.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Felix Tripke

aus

Breslau.

Rostock.

Dissertations-Druckerei.

1896.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Meiner geliebten Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Mit Hülfe der sogenannten Fittigschen Synthesen, d. h. durch Behandlung eines Gemisches von halogeniertem Kohlenwasserstoff und Halogenalkyl mit metallischem Natrium in ätherischer Lösung, sind, vom Benzol ausgehend, die verschiedensten Homologen desselben aufgebaut und dargestellt worden.

Neben vielen anderen Forschern war es besonders Prof. Rud. Fittig selbst, der viele derartige Synthesen vornahm. So versuchte derselbe in Gemeinschaft mit Storer[1], im Jahre 1868, nachdem er durch Kondensation von Aceton mittelst konz. Schwefelsäure grössere Mengen Mesitylen gewonnen und aus diesem durch bromieren das Monobrommesitylen dargestellt hatte, durch Einwirkung von Halogenalkylen auf letzteres Homologe des Mesitylens aufzubauen. Er fand dabei, dass Monobrommesitylen von Natrium bei niedriger Temperatur

[1]) Ann. 147, 6.

kaum angegriffen wird und gelangte so bei seinen Synthesen zur Darstellung homologer Verbindungen des Mesitylens zu keinem erwünschten Resultat.

Er sagt selbst[1]: „Wiederholte eingehende Versuche, durch Einführung von Alkoholradikalen die Homologen des Mesitylens darzustellen, ergaben nicht das gewünschte Resultat, da die beiden Bromverbindungen in der Kälte nicht gleichzeitig zersetzt wurden, sondern die grösste Menge des Brommesitylens unangegriffen blieb. In der Wärme wurde sehr viel Mesitylen regeneriert."

Später, im Jahre 1875, unternahm es nochmals Jannasch[2], in das Mesitylen durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Monobrommesitylen in Benzol-Lösung eine Methylgruppe einzuführen und so zu einem Methylmesitylen oder dem Isodurol zu gelangen. Diese Synthese war Jannasch vollständig gelungen, so dass er aus 3 Portionen à 25 gr Monobrommesitylen ca. 10 gr. reines Isodurol erhielt.

1893 erhielt nun Hecker[3] bei seinen Untersuchungen über das Mesitylchlorphosphin einen Kohlenwasserstoff, den er für ein Trimethyläthylbenzol $C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$ hielt. Bei der Darstellung des Mesityldiäthylphosphins durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Mesithylchlorphosphin schieden sich nämlich als Nebenprodukt, bei dem Versuch die unter 270° siedenden Fraktionen in Salzsäure zu

---

[1]) Ann. 147, 7 Anm.
[2]) B. 8, 355.
[3]) Dissert. 1893: B. Hecker, Rostock.

lösen, nach kurzer Zeit millimetergrosse Krystalle aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und über Natronkalk getrocknet. Die Bildung eines solchen Trimethyläthylbenzols lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_9H_{11}P(C_2H_5)_2 + Zn(C_2H_5)_2 =$$
$$C_9H_{11}C_2H_5 + C_2H_5Zn.P(C_2H_5)_2,$$

indem überschüssiges Zinkäthyl auf bereits gebildetes Diäthylmesitylphosphin einwirkt. Letztere Verbindung wurde durch Wasser dann weiter zerlegt:

$$(C_2H_5)_2P.ZnC_2H_5 + 2H.OH =$$
$$(C_2H_5)_2PH + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Eine schwache Gasentwickelung wurde auch bei der Zersetzung des Gemisches von Diäthylmesitylphosphin und Chlorzink mit Wasser und Kalilauge wahrgenommen, und ferner hatte Hecker auch einen Überschuss von 0,3 gr Zinkäthyl angewandt.

Die Analyse dieses bei 61—65° schmelzenden, fraglichen Körpers, in dem weder Phosphor noch Chlor nachgewiesen werden konnte, gab folgende Prozentzahlen:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$	
C 89,18 %,	C 89,11 %,
H 10,81 „	H 10,09 „
99,99 %.	99,20 %.

Im Anschluss an obige Versuche von Fittig und Jannasch unternahm ich nun, auf Veranlassung

des Herrn Professor Dr. Töhl, die weiteren Homologen des Mesitylens, das Äthylmesitylen und Propylmesitylen, mit Hülfe der Fittigschen Synthese darzustellen und näher zu charakterisieren, wobei sich die Annahme Heckers, ein Äthylmesitylen vor sich gehabt zu haben, als völlig irrig erwies, da dieser später zu beschreibende Kohlenwasserstoff eine, selbst bei -20^0 noch nicht fest werdende, wasserhelle Flüssigkeit ist, während sein fragliches Produkt einen Schmelzpunkt von $61—65^0$ zeigte.

Bisher waren derartige Fittigsche Synthesen nur mit bromierten aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgeführt worden. In der Befürchtung, dass ich bei der Darstellung eines Propylmesitylens, den Versuchen Fittigs entsprechend, mit Brommesitylen ebenfalls zu keinem Resultate gelangen, oder doch sehr schlechte Ausbeuten erhalten würde, wandte ich anstatt dessen das Fittig noch nicht bekannte Jodmesitylen an, auf welches ich zuerst Propylbromid einwirken liess, in der Annahme, dass F. nur die Äthylverbindung darzustellen versucht hatte.

Das Jodmesitylen stellte ich mir in grösserer Menge nach der von A. Töhl[1] angegebenen Vorschrift aus Mesidin dar. Dasselbe, welches chemisch rein von den Höchster Farbwerken bezogen war, wurde in saurer Lösung diazotiert und die entsprechende Diazoverbindung durch eine berechnete Menge Jodkalium zersetzt. Die Bildung geht nach folgenden Gleichungen vor sich:

[1]) B. 25, 1522.

1. $C_6H_2(CH_3)_3NH_2, HNO_3 + HNO_2 =$
$2H_2O + C_6H_2(CH_3)_3N = N.NO_3$

2. $C_6H_2(CH_3)_3N = N.NO_3$
$+ HJ = C_6H_2(CH_3)_3J + N_2 + HNO_3.$

Die von Töhl und später von Eckel[1] über das Jodmesitylen gemachten Angaben kann ich völlig bestätigen. Auch ich fand den Siedepunkt desselben bei 248—250° C.

Später, nachdem die Synthesen mit Jodmesitylen wohl zu einem Resultat geführt, aber wenig befriedigende Ausbeute gegeben hatten, versuchte ich das bei weitem leichter zugängliche und billigere Brommesitylen anzuwenden, auf das ich ebenfalls Propylbromid einwirken liess, wobei die Synthesen nicht nur gelangen, sondern auch verhältnismässig bessere Ausbeuten lieferten.

Das Brommesitylen stellte ich mir nach den von Fittig und Storer[2] gelieferten Angaben durch bromieren von Mesitylen im Finstern und in der Kälte dar, wobei ich sowohl diese Angaben, als auch besonders die von Jul. Schramm[3]: Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion bestätigt fand. Den Schrammschen Angaben entsprechend, fand ich den Siedepunkt bei 227° C.

Eine dritte Synthese mit Chlormesitylen zeigte mir, dass sich auch das Chlor im Mesitylen durch ein Alkoholradikal ersetzen lässt.

---

[1]) Dissert. 1893: R. Eckel, Rostock.
[2]) A. 147, 6.
[3]) B. 19, 212.

Nach Beendigung der Untersuchungen über das Propylmesitylen versuchte ich die Darstellung des Äthylmesitylens, um dieses mit dem von Hecker als solches ausgegebenen Kohlenwasserstoffe zu vergleichen. Es wurden hierzu 3 Synthesen mit verschiedenen Halogenverbindungen angesetzt, so dass ich im ganzen folgende Synthesen anwandte:

$C_6H_2(CH_3)_3J + C_3H_7Br$
$C_6H_2(CH_3)_3Br + C_3H_7Br$
$C_6H_2(CH_3)_3Cl + C_3H_7Br.$

$C_6H_2(CH_3)_3J + C_2H_5Br$
$C_6H_2(CH_3)_3Br + C_2H_5Br$
$C_6H_2(CH_3)_3Br + C_2H_5J.$

Experimenteller Teil.

n-Propylmesitylen.

$C_6H_2(CH_3)_3C_3H_7$.

Das Verfahren bei der Synthese des Propylmesitylens war folgendes:

18—20 gr von der anhaftenden Oxydschicht befreites, völlig blankes, metallisches Natrium (6 – 8 gr im Überschuss) wurden mittelst einer Natriumpresse in Drahtform in einen $^1/_2$ Liter-Kolben gebracht, in dem sich etwa 200 gr völlig wasserfreien Äthers befanden, und sofort mit einem ganz trockenen aufsteigenden Kühler verbunden. Nach Beendigung der geringen Wasserstoffentwickelung, die nur durch den Zutritt der feuchten Luft zu dem Äther entstanden war, wurden 50 gr des nach obiger Art erhaltenen, völlig reinen und trockenen Jodmesitylens in ätherischer Lösung mit 30 gr n-Propylbromid ($^5/_4$ der berechneten Menge) von oben durch den Kühler in den Kolben hineingegossen. Um das Gemisch vor dem beeinträchtigenden Einfluss der feuchten Luft zu schützen, war das obere Ende des

Kühlers von Anfang an mit einem nach unten gebogenen langen Chlorcalciumrohr versehen. Die Reaktion, die alsbald eintrat, musste während der ersten 24 Stunden durch sorgfältiges Abkühlen des Wasserbades mittelst Eis gemässigt werden, da sie sonst zu heftig zu werden drohte.

Es zeigt dieses Verhalten einen wesentlichen Unterschied zwischen der analogen Synthese des Methylmesitylens, oder Isodurols, das, wie oben gesagt, auf dieselbe Weise von Jannasch dargestellt wurde, da dieser die Temperatur im Paraffinbade bis 150° und darüber steigern musste, und erst dann nach etwa 2 Stunden das Natrium die ersten Spuren der eintretenden Reaktion zeigte. Nach mehreren Tagen, während welcher zuletzt die Synthesen auf Zimmertemperatur gehalten wurden, schien die Reaktion beendet, da die Blasenbildung aufgehört hatte. Zum Schluss wurde das Wasserbad allmählich auf ungefähr 40 – 50° erwärmt und auf dieser Temperatur mehrere Stunden lang gehalten, um die mit blauem pulverigen Reaktionsprodukt beschlagenen Natriumstücke noch zur Wirkung kommen zu lassen. Hierbei begann anfangs schon bei einer geringen Wärmezufuhr die Reaktion von neuem.

Von der, von den Natriumrückständen befreiten, ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert und das rückbleibende Gemisch der fraktionierten Destillation unterworfen.

Es wurden so 4 Synthesen angesetzt, die mir nach wiederholtem sorgfältigen Fraktionieren 12 gr

des flüssigen, bei — 20 ° C. noch nicht erstarrenden, schwach aromatisch riechenden und stark lichtbrechenden Kohlenwasserstoffs lieferten, dessen Siedepunkt ca. 60 ° höher als der des Mesitylens, nämlich bei 220—221 ° C. liegt. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als völlig bromfrei und liess beim Destillieren über metallischem Natrium dasselbe völlig blank. Er ist leichter als Wasser. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 20 ° C. 0,87730. ($H_2O = 1$).

Elementaranalyse:

0,3931 gr lieferten 1,2798 gr Kohlensäure und 0,4105 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C 88,88 %.	88,78 %.
H 11,11 „	11,60 „

Bei den nächsten Synthesen benutzte ich, wie schon in der Einleitung erwähnt, das bei weitem leichter zugängliche Brommesitylen.

Vier Synthesen à 50 gr Brommesitylen, 40 gr Propylbromid und 23 gr metallisches Natrium in ätherischer Lösung, in derselben Weise, wie oben beschrieben, zusammengebracht, lieferten mir 20 gr desselben bei 220—221 ° C. siedenden Kohlenwasserstoffs, wobei die Reaktion ganz in der gleichen Weise von statten ging wie bei den ersten Synthesen und auch hier wieder durch Abkühlen mit Eis gemässigt werden musste.

Elementaranalyse:

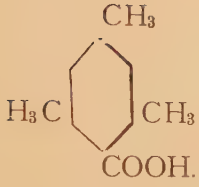
0,4364 gr lieferten 1,4220 gr Kohlensäure und 0,4449 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C 88,88 %.	88,87 %.
H 11,11 „	11,33 „

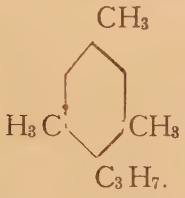
Die aus den beiden verschiedenen Synthesen gewonnenen Kohlenwasserstoffe lieferten dasselbe später zu beschreibende Sulfamid.

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs, die eigentlich schon in der Art der Fittig'schen Synthesen gegeben ist, und die bei der symmetrischen Anordnung der Methylgruppen im Mesitylen keine Isomerien zulässt, fand ihren Ausdruck in dem Oxydationsprodukt, das ich durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff gewann.

3 gr Propylmesitylen wurden mit der sechsfachen Menge Salpetersäure und dreissigfachen Menge Wasser zusammengebracht, und das Gemisch in einem Kolben am Rückflusskühler 48 Stunden im gelinden Sieden erhalten. Der sonst fast ausnahmslos geltenden Regel zufolge war es zu erwarten, dass bei diesem Verfahren zunächst die Propylgruppe der Oxydation unterliegen würde. In der That lieferte das Oxydationsprodukt auf die übliche Weise durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gereinigt und mit Wasserdämpfen destilliert eine Säure, die bei 151° schmolz. Es ist dies der Schmelzpunkt der Iso-β-Durylsäure



Mithin hat der Kohlenwassertoff die Konstitution



Zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffs stellte ich zunächst das Dibromprodukt her.

Dibrompropylmesitylen.

$C_6Br_2(CH_3)_3C_3H_7$.

2 gr des reinen Kohlenwasserstoffs wurden bei Gegenwart von Jod in einer Kältemischung und in der Finsternis der Einwirkung von Brom ausgesetzt, indem dasselbe im Überschuss durch eine feine Kapillarröhre tropfenweise in den Kohlenwasserstoff eingetragen wurde, in welchem es sich unter heftigem Zischen und Ausstossen von Bromwasserstoffdämpfen löste. Nach längerem Stehenlassen des Gemisches wurde dasselbe, zur Entfernung des überschüssigen Broms, mit verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen, wobei sich am Boden des Gefässes eine feste kompakte Krystallmasse abschied. Dieselbe wurde in heissem Alkohol gelöst, aus

welchem sich beim Erkalten das Dibromprodukt in langen, feinen, sehr spröden, weissen Nadeln abschied.

Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer löslich und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 56° C.

Brombestimmung:

0,1888 gr lieferten mit Ätzkalk im offenen Rohr geglüht 0,2206 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br 50,00 %.	49,67 %.

Propylmesitylensulfosäure.

$C_{12}H_{17}.SO_3H$.

Dieselbe entsteht beim Lösen des Kohlenwasserstoffs in schwach rauchender Schwefelsäure in der Kälte, wobei sich das Gemisch schwach erwärmt. Durch vorsichtigen Zusatz einer geeigneten Menge Eisstückchen scheidet sie sich als eine derbe, körnige Masse ab, die sich bei weiterem Zusatz von Wasser wieder auflöst. Von einer Isolierung der Sulfonsäure wurde abgesehen und zur Reingewinnung derselben das wegen seiner Schwerlöslichkeit hierzu geeignete Bariumsalz dargestellt.

Propylmesitylensulfosaures Barium.

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Das Gemisch von Sulfonsäure und überschüssiger Schwefelsäure wurde mit einer grösseren Menge

Wasser verdünnt und mit einem mit Wasser angerührten Brei von kohlens. Barium versetzt. Nachdem von dem überschüssigen kohlens. Barium und dem schwefelsauren Barium abfiltriert war, wurde die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Aus der heissen gesättigten Lösung schied sich das Bariumsalz in kleinen weissen, glänzenden Blättchen ab. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung krystallisiert das Salz in wohlausgebildeten, kleinen, spitzen Krystallen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,2701 gr verloren bei 110—115 ° 0,0157 gr H_2O, 0,2701 gr lufttrockenes Salz gaben

0,0949 gr Bariumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	5,50 %.	5,81 %.
Ba	20,91 „	20,65 „

Propylmesitylensulfosaures Natrium.

$C_{12}H_{17}SO_3Na + 2H_2O$.

Dieses, sowie sämtliche folgenden Salze der Propylmesitylensulfosäure, wurden aus dem eben genannten Bariumsalze dargestellt. Die heisse, wässerige Lösung des reinen Salzes wurde mit der in Wasser gelösten, berechneten Menge des betreffenden schwefelsauren Salzes versetzt und nach längerem Stehenlassen auf dem Wasserbade von dem abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltriert.

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich

und krystallisiert beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung in kleinen, spitzen, weissen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser, welches es im Exsikkator über Schwefelsäure nach 24 Stunden vollständig verliert.

0,3403 gr verloren 0,0404 gr Wasser, 0,3403 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0805 gr Natriumsulfat.

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	12,00 %.	11,87 %.
Na	7,66 „	7,67 „

Propylmesitylensulfosaures Calcium

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ca + H_2O$

ist in Wasser etwas leichter löslich als das Bariumsalz und krystallisiert aus der gesättigten Lösung in warzenförmigen Büscheln undeutlich ausgeprägter Krystalle, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

0,3044 gr verloren bei 120—130 ° 0,0092 gr Wasser. 0,3044 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0752 gr Calciumsulfat.

	Berechnet:	Gefundən:
H_2O	3,33 %.	3,02 %.
Ca	7,40 „	7,26 „

Propylmesitylensulfosaures Kobalt

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Co + 4H_2O$

ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in schönen, fleischfarbenen, undurchsichtigen Warzen. Das bei 100—110 ° getrocknete Salz ist dunkelrosa, das entwässerte Salz blauviolett.

0,3024 gr verloren bei 125—135° 0,0372 gr Wasser. 0,3024 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0728 gr Kobaltsulfat.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	11,73 %.	12,30 %.
Co	9,55 „	9,11 „

Propylmesitylensulfosaures Kupfer

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Cu$

ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert beim langsamen Erkalten der gesättigten Lösung in weissgrünen, undurchsichtigen Warzen. Es ist wasserfrei.

0,3284 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0933 gr Kupfersulfat.

Berechnet:	Gefunden:
Cu 11,64 %.	11,31 %.

Propylmesitylensulfosaures Magnesium

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Mg + 2H_2O$

ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in mikroskopisch kleinen feinen Nadeln, mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,3289 gr verloren bei 130—150° 0,0204 gr H_2O. 0,3289 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0633 gr Magnesiumpyrophosfat.

Bereohnet:		Gefunden:
H_2O	6,63 %.	6,20 %.
Mg	4,42 „	4,17 „

Propylmesitylensulfosaures Nickel

$(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ni + 3H_2O$

ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus nur undeutlich in kleinen, warzenförmigen, meergrünen Gruppen. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser.

0,3592 gr verloren bei 120—130° 0,0344 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 9,08 %.	9,57 %.

Das aus dem Bariumsalz gewonnene Natriumsalz lieferte mit Phosphorpentachlorid ein flüssiges Sulfochlorid und dieses mit konzentriertem Ammoniak das

Propylmesitylensulfamid,

$C_{12}H_{17}SO_2NH_2$,

welches sich aus verdünnter alkoholischer Lösung in feinen, glänzenden Blättchen, aus konzentrierter Lösung in kleinen, zarten Nadeln ausschied, die bei 98—99° C. schmelzen. Es ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol und in wässerigen Alkalien, unlöslich in Petroleumäther.

Stickstoffbestimmung:

0,2945 gr gaben bei 741 mm Druck und 16° C. 15 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,81 %.	5,78 %.

Schwefelbestimmung:

0,2356 gr gaben mit rauchender HNO_3 im geschlossenen Rohr auf 150—160° erhitzt 0,2159 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
12,45 %.	12,56 %.

Um festzustellen, ob durch Schwefelsäurechlorhydrin dieselbe Sulfonsäure entsteht, wurden einige Gramm Propylmesitylen in etwas mehr als die berechnete Menge Chlorsulfonsäure eingetragen. Die Reaktion verlief heftig unter stürmischer Entwickelung von Salzsäure, wobei sich das Gemisch stark erwärmte. Nach langsamem Zersetzen des überschüssigen Schwefelsäurechlorhydrins durch Wasser wurde die wässerige Lösung der Sulfonsäure von dem am Boden sitzenden Sulfochlorid durch Dekantieren getrennt und in der üblichen Weise auf das Bariumsalz verarbeitet. Dasselbe ist dem erst Beschriebenen im Aussehen völlig gleich und krystallisiert ebenfalls mit 2 Molekülen Krystallwasser.

0,3004 gr verloren bei 120° 0,0176 gr Wasser. 0,2986 gr lufttrockenes Salz gaben 0,1047 gr Bariumsulfat.

Berechnet:		Gefunden:
H_2O	5,50 %.	5,85 %.
Ba	20,91 „	20,59 „

Das hierbei gewonnene Sulfochlorid ergab bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak ein dem ersten völlig gleiches Sulfamid, das gleichfalls bei 99° C. schmolz.

Von konzentrierter Salpetersäure wird der Kohlenwasserstoff in der Kälte kaum angegriffen. Er lösst sich nicht, sondern schwimmt als braungelbes Öl auf derselben.

Um ein Dinitroprodukt herzustellen, brachte ich den Kohlenwasserstoff in kleinen Portionen tropfenweise in einen grossen Überschuss von kalt gehaltener starker, rauchender Salpetersäure, in der er sich glatt auflöste. Nach beendeter Reaktion goss ich das Gemisch in Eiswasser, wobei sich das gebildete Nitroprodukt zusammenballte und als gelblich gefärbte, kompakte Masse untersank. Durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, löste ich das Nitroprodukt in Alkohol, in dem es schwer löslich ist. Es erwies sich hierbei, dass zwei Nitroprodukte entstanden waren, die ich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol und später aus Petroleumäther von einander trennte.

Das in der Hauptmenge entstandene Nitroprodukt ist in kaltem Alkohol und Petroleumäther fast unlöslich, in der Siedehitze in beiden schwer löslich. Aus Alkohol krystallisiert es beim langsamen Verdunsten der verdünnten Lösung in schönen, oft 2 bis 3 Millimeter langen und breiten, dünnen, gelblich gefärbten, vierseitigen Tafeln. Aus Petroleumäther krystallisiert es in schlecht ausgebildeten krümlichen Kryställchen. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt es sowohl aus diesem, wie aus Petroleumäther den konstanten Schmelzpunkt von 135—136° C.

Die Analysen ergaben mir aber Resultate, die

weder für ein Dinitro- noch für ein Mononitropropylmesitylen passen.

Elementaranalysen:

I. 0,1670 gr lieferten 0,2829 gr Kohlensäure und 0,0864 gr Wasser.

II. 0,1780 gr lieferten 0,3044 gr Kohlensäure und 0,0920 gr Wasser.

III. 0,2732 gr lieferten 0,4778 gr Kohlensäure und 0,1310 gr Wasser.

Stickstoffbestimmungen:

I. 0,2962 gr gaben bei 770 mm Druck und 23° C. 34,5 ccm Stickstoff.

II. 0,2952 gr gaben bei 761 mm Druck und 24° C. 35 ccm Stickstoff.

III. 0,2450 gr gaben bei 764 mm Druck und 22° C. 27,8 ccm Stickstoff.

	Berechnet für		Gefunden:		
	Mononitro-Propylmesitylen:	Dinitro-Propylmesitylen:	I.	II.	III.
C	69,56	57,14 %	46,20	46,64	47,69 %
H	8,21	6,35 „	5,75	5,74	5,32 „
N	6,76	11,11 „	13,30	13,31	12,85 „

Die Natur dieses Körpers, der sich in kohlensaurem Natron nicht auflöste, also keine Nitrosäure war, näher zu untersuchen, fehlte es mir leider an dem genügenden Material.

Das zweite in nur geringer Menge entstandene Produkt erwies sich als

Dinitropropylmesitylen.

$(C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_3H_7$.

Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer, in siedendem sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in langen, feinen, weissen Nadeln. Aus Petroleumäther, in dem es in der Siedehitze ebenfalls leicht löslich ist, krystallisiert es beim Verdunsten desselben in kleinen, büschelförmig gruppierten Nadeln. Mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt es den konstanten Schmelzpunkt von 93—94° C.

Elementaranalysen:

0,1178 gr lieferten 0,2473 gr Kohlensäure und 0,0699 gr Wasser.

0,1115 gr gaben bei 741 mm Druck und 21° C. 11,4 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C 57,14 %.	57,25 %.
H 6,35 „	6,59 „
N 11,11 „	11,34 „

Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Salpeter-Schwefelsäure zu nitrieren, ergaben nur den ersten bei 135° schmelzenden Körper.

Mononitropropylmesitylen.

$C_6H(NO_2)(CH_3)_3C_3H_7$.

Zur Darstellung der Mononitroverbindung trug ich tropfenweise je 1 gr (etwa das Doppelte der berechneten Menge) derselben rauchenden Salpetersäure in die gleiche Menge des sehr kalt gehaltenen Kohlen-

wasserstoffs ein. Die Reaktion trat bei längerem Stehenlassen des Gemisches in Eis nur allmählich ein. Entfernte ich aber das Glas aus dem Kühlgefäss, so erwärmte sich die Flüssigkeit bald, und die Reaktion entstand dann plötzlich und wurde sehr heftig. Letzteres suchte ich, um möglichst wenig Zersetzungsprodukte zu erhalten, zu vermeiden. Nach Eintragen der angegebenen Menge Salpetersäure goss ich das Gemisch in Wasser, in dem es als eine ölige braune Masse untersank. Mehrfach mit Wasser ausgewaschen, unterwarf ich es der Destillation im Wasserdampfstrom, wobei das Mononitroprodukt als ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Öl in die Vorlage überdestillierte und dort im Wasser untersank. Im Kolben selbst blieb eine beträchtliche Menge brauner zäher Zersetzungsprodukte zurück.

Von der Reindarstellung des Mononitropropylmesitylens musste wegen der geringen Menge und besonders wegen der leichten Zersetzlichkeit beim Fraktionieren der Nitroprodukte höherer Kohlenwasserstoffe abgesehen werden.

Durch Reduktion des Mononitropropylmesitylens mittelst Eisessig und Eisenpulver erhielt ich das

Monoamidopropylmesitylen.

$C_6H(NH_2)(CH_3)_3C_3H_7$.

Dasselbe wurde von den Reduktionsmitteln im Wasserdampfstrom abdestilliert, wobei es in der

Vorlage als ein schwach gelblich gefärbtes Öl untersank.

Auch die Amidoverbindung wurde nicht näher untersucht, sondern durch Zusatz von Schwefelsäure und Eindampfen der wässerigen Lösung das

Schwefelsaure Salz des Monoamidopropylmesitylens

$C_6H(NH_2)(CH_3)_3C_3H_7.H_2SO_4$

dargestellt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln, die sich astartig aneinander setzen. Es ist krystallwasserfrei und schmilzt, mehrfach aus Wasser umkrystallisiert, bei 117° C.

Stickstoffbestimmung:

0,3414 gr gaben bei 762 mm Druck und 13° C. 17,5 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
N 6,19 %.	6,07 %.

Schwefelsäurebestimmung:

0,3001 gr gaben bei direkter Fällung mit $BaCl_2$ 0,1531 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2SO_4 21,68 %.	21,45 %.

Acetylverbindung des Monoamidopropylmesitylens.

$C_6H(NH.C_2H_3O)(CH_3)_3C_3H_7.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das vorher beschriebene Monoamidopropylmesitylen aus

seinem schwefelsauren Salz mittelst Kalilauge frei gemacht und die Base nochmals mit Wasserdämpfen überdestilliert. Aus dem Destillat wurde dieselbe mit Äther aufgenommen und vom Wasser durch Abheben im Scheidetrichter getrennt. Nach Verdunstenlassen des Äthers wurde die Base mit Eisessig 3 bis 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der kalten Lösung schied sich durch Zusatz von Wasser die Acetylverbindung als eine unreine braune Masse aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem die Verbindung schwer löslich ist, erhielt ich beim Erkalten der heissen Lösung kleine weisse Kryställchen, die bei 160° schmolzen.

Aethylmesitylen.

$C_6H_2(CH_3)_3C_2H_5$.

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurden, wie schon in der Einleitung erwähnt, drei Synthesen mit verschiedenen Halogenverbindungen angesetzt, und zwar:

I. 50 gr Jodmesitylen mit 28 gr Äthylbromid und 20 gr Natrium.

II. 50 gr Brommesitylen mit 35 gr Äthylbromid und 20 gr Natrium.

III. 50 gr Brommesitylen mit 50 gr Äthyljodid und 20 gr Natrium.

Alle drei Versuche wurden genau in derselben Weise ausgeführt, wie vorher bei der Darstellung des Propylmesitylens beschrieben. Die Reaktion trat

auch hier schon in der Kälte ein und zwar zuerst bei der Synthese aus Brommesitylen mit Äthylbromid, welche mir auch die verhältnismässig beste Ausbeute an Kohlenwasserstoff lieferte.

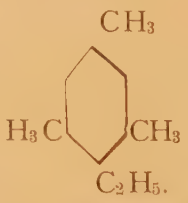
Ich erhielt im ganzen etwa 5—5,5 gr des flüssigen, bei 207—209° C. (unkorr.) siedenden Kohlenwasserstoffs, der ebenfalls bei —20° C. nicht erstarrte und in seinem Äusseren dem Propylmesitylen völlig glich.

Elementaranalyse:

0,1516 gr lieferten 0,4951 gr Kohlensäure und 0,1521 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
C 89,19 %.	89,05 %.
H 10,81 „	11,14 „

Die Konstitution des Kohlenwasserstoffs wurde gleichfalls durch die Darstellung der Iso-3-Durylsäure ermittelt, und entspricht der Formel:



Zur näheren Charakterisierung des Äthylmesitylens stellte ich zunächst das

Dibromäthylmesitylen

$C_6Br_2(CH_3)_3C_2H_5$

dar. Dasselbe, gleichfalls durch Einwirkung von Brom, bei Gegenwart von Jod, in der Kälte und in

der Finsternis erhalten, ist in Alkohol weniger schwer löslich als die entsprechende Propylverbindung und krystallisiert daraus in dünnen, kurzen, haarfeinen Nadeln, die bei 218° C. schmelzen.

Brombestimmung:

0,1735 gr lieferten mit Ätzkalk im offenen Rohr geglüht 0,2108 gr Bromsilber.

Berechnet:	Gefunden:
Br 52,28 %.	51,83 %.

Aethylmesitylensulfosäure.

$C_{11}H_{15}SO_3H$.

Dieselbe wurde auf dieselbe Weise, durch Lösen des Kohlenwasserstoffs in schwach rauchender Schwefelsäure, dargestellt, wie die Propylmesitylensulfosäure. Zur Reingewinnung eignete sich auch hier am besten das

Aethylmesitylensulfosaure Barium.

$(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba$.

Dasselbe ist in Wasser weit leichter löslich als das Bariumsalz der Propylmesitylensulfosäure und scheidet sich, selbst aus verdünnter Lösung, sowohl an der Oberfläche, wie am Boden des Gefässes, in krustenförmigen Schichten ab. Es ist krystallwasserfrei.

0,2996 gr lufttrockenes Salz gaben 0,1164 gr Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
B 23,19 %.	22,84 %.

Aethylmesitylensulfosaures Natrium.

$C_{11}H_{15}SO_3Na + H_2O$.

Dasselbe stellte ich aus dem Bariumsalz dar, indem ich die heisse wässerige Lösung desselben mit der berechneten Menge Natriumsulfats versetzte und von dem abgeschiedenen Bariumsulfat abfiltrierte. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten desselben in mikroskopisch kleinen, weissen Kryställchen ab, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches es im Exsikkator über Schwefelsäure nach 48 Stunden vollständig verliert.

0,3261 gr verloren 0,0215 gr Wasser.

0,3261 gr lufttrockenes Salz gaben 0,0845 gr Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 6,71 %.	6,59 %.
Na 8,58 „	8,37 „

Durch vorsichtiges Lösen des Kohlenwasserstoffs in einem grossen Überschuss von kalt gehaltener starker, rauchender Salpetersäure erhielt ich ein Nitroprodukt, das ich in derselben Weise behandelte, wie das bei der Nitrierung von Propylmesitylen gewonnene. Dieses Nitroprodukt erwies sich aber als ein einheitlicher Körper, nämlich als

Dinitroäthylmesitylen.

$C_6(NO_2)_2(CH_3)_3C_2H_5$.

Dasselbe bildet, mehrmals aus Alkohol um-

krystallisiert, schöne, schwach gelblich gefärbte, derbe Nadeln, die bei 123° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1242 gr lieferten 0,2521 gr Kohlensäure und 0,0630 gr Wasser.

0,1617 gr gaben bei 741 mm Druck und 21° C. 17,8 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C 55,46 %	55,36 %.
H 5,88 „	5,63 „
N 11,76 „	12,21 „

Der bei der Darstellung der beiden Kohlenwasserstoffe im Fraktionskolben zurückbleibende Rückstand wurde den Angaben von Jannasch[1] nach im Vakuum fraktioniert, wobei die Fraktion von 200—220° C., unter 15 mm Druck beim Erkalten sofort zu einer breiartigen Masse erstarrte. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich das feste Dimesityl, das den Angaben von Jannasch entsprechend bei 78—79° C. schmolz. Die höheren Fraktionen, die auch hier unverändert flüssig blieben, wurden nicht näher untersucht.

[1]) B. 27, 2522.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Töhl angefertigt.

Es sei mir vergönnt, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. A. Töhl, für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.